

预处理工艺控制膜污染试验及其机理分析

李伟英^{1,2}, 许晨¹, 张骏鹏^{1,2}, 马腾³

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092;
3. 上海三益佳柏资产管理有限公司, 上海 200050)

摘要: 探讨了 3 种不同预处理技术对延缓超滤膜污染的作用。试验表明, 前臭氧+在线混凝+超滤(工艺 1)、前臭氧+超滤(工艺 2)、前臭氧+预氯化+超滤(工艺 3) 3 种工艺超滤膜过滤的临界通量分别为 $86.5, 59.8, 68.1 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 其中工艺 1 临界通量最大, 且其稳定运行的时间最长(约 190 h), 能够在一定程度上控制膜污染, 这主要是因为水中的有机污染物质通过“矾花”被吸附到胶体类颗粒物上, 通过膜筛分截留, 减缓了有机污染物质与膜表面的接触与相互作用。控制、缓解膜污染方面, 工艺 3 效果最好, 其原因是在 NaClO 作用下有机物分子特征改变, 一方面降低膜的通量负荷, 改变其亲疏水性, 另一方面 NaClO 使得滤饼层的电负性增大, 过滤截留物和溶解性有机物较易在水力冲洗中被冲掉, 跨膜压差得到很好恢复。通过扫描电镜发现, 超滤膜表面附着一层滤饼层, 滤饼层较疏松, 而膜孔已被污染物堵塞; 红外光谱研究发现, 超滤膜经过氧化预处理和化学清洗, 膜表面的某些基团被氧化, 膜表面特性被改变。

关键词: 超滤; 在线混凝; 氧化; 膜污染

中图分类号: X703

文献标志码: A

Experiment and Mechanism Analysis of Pretreatment Process Control Membrane Fouling

LI Weiyang^{1,2}, XU Chen¹, ZHANG Junpeng^{1,2}, MA Teng³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Sunyat Jiabor Shopping Center Management, Shanghai 200050, China)

Abstract: The roles of three kinds of pretreatment technology (ozone + online coagulation + ultrafiltration (process 1), ozone + ultrafiltration (process 2), and ozone + prechlorination + ultrafiltration (process 3)) in delaying the ultrafiltration membrane fouling were explored in this paper. The results show that the critical flux of three processes ar

e $86.5, 59.8$ and $68.1 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, respectively. Of the three processes, the critical flux of process 1 is the largest, with the longest stable operation time (about 190 h), and can control membrane fouling to a certain extent. This can be explained by the adsorption that organic pollutants are adsorbed by colloidal particles, which can reduce the contact and interaction between organic pollutants and membrane interface by the membrane sieving intercept. Process 3 is followed with the best performance in controlling and alleviating membrane fouling due to the change of organic molecular characteristics under the effect of NaClO : 1) membrane's flux declined and hydrophilic-hydrophobic property changed; 2) the increasing electronegativity of cake layer promotes the water-backwash to remove the remaining matters and dissolves the organic matter, which results in a good trans-membrane pressure recovery. By scanning with the electron microscopy (SEM), it is found that the soft filter cake layer is adhered on the surface of the ultrafiltration membrane and membrane hole is blocked by pollutants. The infrared spectroscopy study finds that the membrane surface properties are changed as some groups on membrane are oxidized by oxidation pretreatment and chemical cleaning.

Key words: ultrafiltration; online coagulation; oxidation; membrane fouling

超滤技术在饮用水处理中被广泛应用, 与纳滤、反渗透等工艺相比, 超滤工艺具有压力要求低、成本低等特点^[1]。膜污染是超滤膜运行中普遍存在的现象, 其影响因素很多, 如膜自身特征(材料、亲疏水性、构造)、膜操作条件(膜通量、运行压力、冲洗频率和方法等)以及待处理水水质特点等。膜污染不仅使得膜过滤通量减小, 且需要对膜组件进行频繁的水力与化学清洗, 缩短了膜组件使用寿命, 增加了运行

收稿日期: 2015-06-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07403-001)

第一作者: 李伟英(1968—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与膜处理技术。E-mail: liweiyang@tongji.edu.cn

成本. 研究表明,造成膜污染的主要物质是有机污染物,膜污染的现象主要分为膜孔堵塞、膜孔窄化和滤饼层的形成^[2].

混凝是常规工艺中用于去除水中有机污染物质的主要水处理单元,化学混凝不仅可以通过吸附电中和、压缩双电层、网捕卷扫等机理提高对胶体与有机物的去除效果,减轻后续膜工艺的污染负荷,还可通过促使胶体和溶解性有机物凝结成大于膜孔径颗粒物覆盖于膜表面,从而通过改变滤饼层结构,降低滤饼阻力,提高反冲洗效率来降低膜污染^[3]. 强氧化剂如臭氧(O₃)、双氧水(H₂O₂)、UV/H₂O₂ 等能够改变有机物分子结构,将大分子有机物氧化成小分子有机物甚至完全矿化. 除此之外,氧化剂还具有杀菌作用,从而延缓膜生物污染^[4-5]. 因此,预处理成为延缓膜污染,降低化学清洗频率方法之一^[6-8]. 目前,通常选用混凝、活性炭及其组合工艺作为膜过滤的预处理^[9-11],以提高膜对水中有机污染物去除效率,减缓膜污染.

Lai 等^[12]通过超滤膜小试试验研究发现,铝盐混凝剂能够有效减缓膜污染. Li 等^[13]采用小试装置,对比吸附树脂和活性炭预处理对超滤膜污染的控制,发现吸附树脂能有效去除腐殖酸和牛血清蛋白,减轻膜污染. Qi 等^[14]通过小试试验研究发现,利用粉末活性炭和明矾污泥进行预处理,在短期和长期均能够有效减缓膜污染,提高膜通量. Kim 等^[15]研究了臭氧投加量和水力条件对于臭氧-超滤组合工艺处理天然水体,研究证明,采用较高错流速率和较低的跨膜压差时,膜通量升高的同时表现出了更低的膜污染. Wang 等^[16]研究发现,低投加量的臭氧预氧化可以改变出水有机物的尺寸分布,并对膜污染造成影响.

目前,超滤膜的预处理技术仍以混凝预处理和氧化预处理等技术为主流,且对预处理工艺控制膜污染的研究多集中于小试试验,其结果应用于实际工艺还需要进一步验证. 本文通过对氧化预处理(臭氧氧化和氯氧化)、在线混凝(硫酸铝及复配混凝剂)与超滤膜组合处理工艺的中试试验研究,通过扫描电镜、红外光谱等方法,揭示膜污染特性与形成机理,提出以膜过滤为核心的最佳预处理工艺及其运行参数.

1 材料与方法

1.1 原水及各工艺水水质

中试试验于我国南方某城市给水水厂进行,

水源水为太湖地表水,试验期间原水及各处理工艺单元出水水质参数(5年平均值)如表 1 所示.

表 1 原水及各工艺水水质

Tab. 1 Water quality of different water treatment process

工艺	pH	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{UV}_{254}/$ cm^{-1}	$\rho(\text{TOC})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{氨氮})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
原水	8.4	3.71	0.069	3.76	0.24
预臭氧	8.4	3.32	0.063	3.21	0.22
混凝	8.2	3.28	0.049	2.97	0.18
沉淀	8.0	2.61	0.048	2.42	0.15
砂滤	8.0	2.41	0.046	2.12	0.14

1.2 膜组件及工艺流程

中试超滤膜试验装置见图 1. 膜组件为改性聚氯乙烯(PVC)中空纤维超滤膜,膜丝内外径分别为 1.00 和 1.65 mm,数量为 11 000 根,有效膜面积为 40 m²,设计产水量为 2.4~6.4 m³·h⁻¹,超滤膜特征参数如表 2 所示. 中试装置的水泵及阀门启动、流量、压力和温度等数据采集、过滤及水力清洗周期控制等由 PLC(programmable logic controller)控制自动完成,维护性化学清洗和彻底化学清洗需人工手动操作.

表 2 超滤膜参数

Tab. 2 Characteristics of ultrafiltration membrane

参数	数值
截留分子量/Da	50 000
内径/mm	1.00
外径/mm	1.65
膜丝长度/m	1.715
有效过滤面积/m ²	40.00
接触角/(°)	42.00
Zeta 电位(pH=7)/mV	-12.60
纯水通量/(L·(m ² ·h) ⁻¹)	178.00
推荐工作压力/MPa	0.05~0.08

1.3 试验方法

试验采用 3 种工艺,工艺 1 为前臭氧+在线混凝+超滤,工艺 2 为前臭氧+超滤,工艺 3 为前臭氧+预氯化+超滤.

表 3 为 3 个超滤组合工艺的预处理方式及加氯方式对比.

2 结果与讨论

2.1 不同预处理工艺超滤膜出水水质对比

工艺 1、工艺 2 和工艺 3 的出水水质如图 2~5 所示.

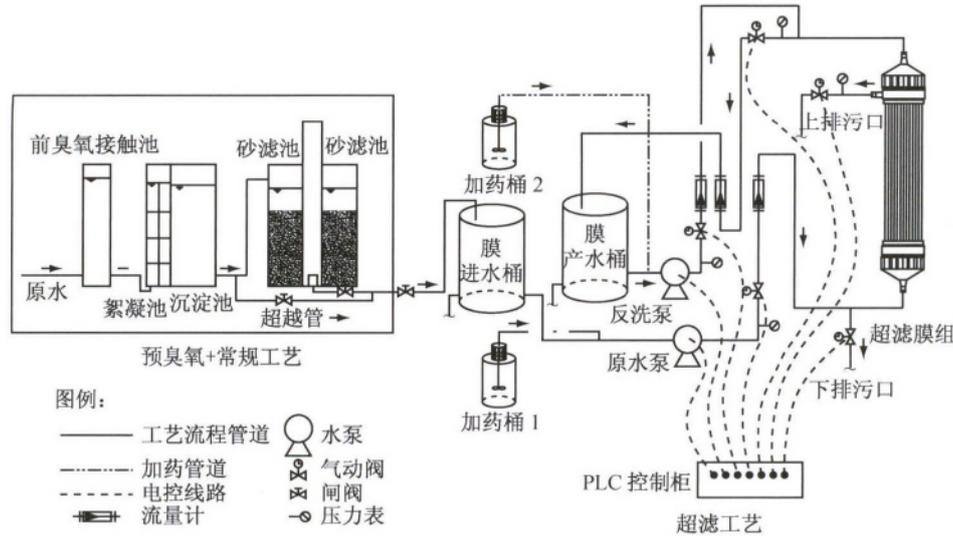


图 1 Flowchart of pilot plant apparatus

表 3 超滤膜组合工艺运行参数

Tab. 3 Operating parameters of ultrafiltration combination technology

工艺	水温/ $^{\circ}\text{C}$	混凝/沉淀	混凝剂	膜通量/ $(\text{L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	反洗间隔/h	膜滤时间/min	加氯方式	加氯量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
工艺 1	6.5~18.5	折板絮凝	硫酸铝	62.5	0.5	30	无	
工艺 2	10.8~27.2			62.5	0.5	30	无	
工艺 3	21.2~29.2			62.5	0.5	30	过滤加氯	1

注：原水取自太湖金墅水源地。

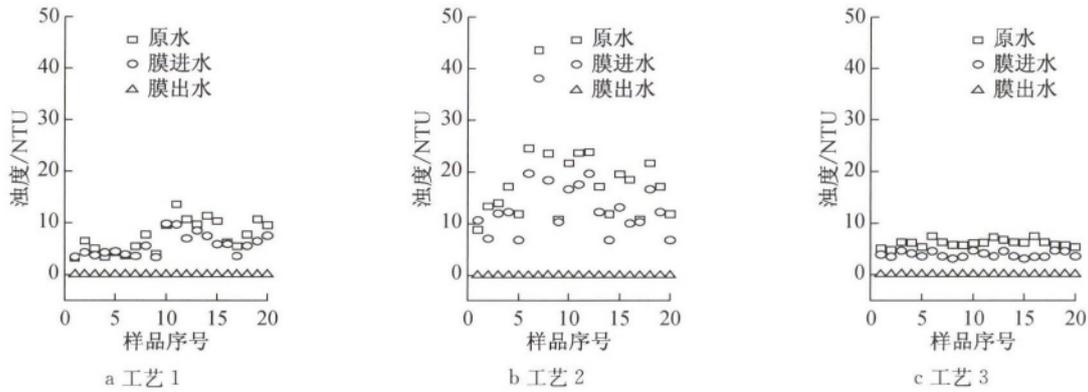


图 2 不同工艺对浑浊度的处理效果

Fig. 2 Removal of turbidity by different processes

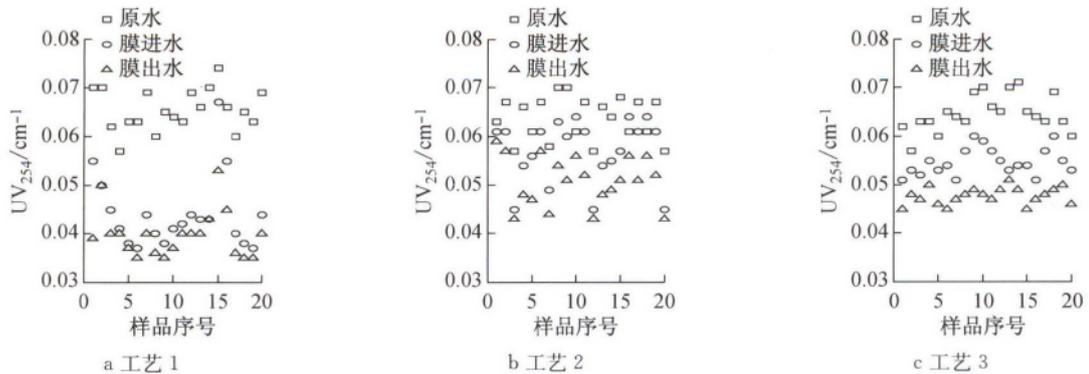


图 3 不同工艺对的 UV_{254} 的处理效果

Fig. 3 Removal of UV_{254} by different processes

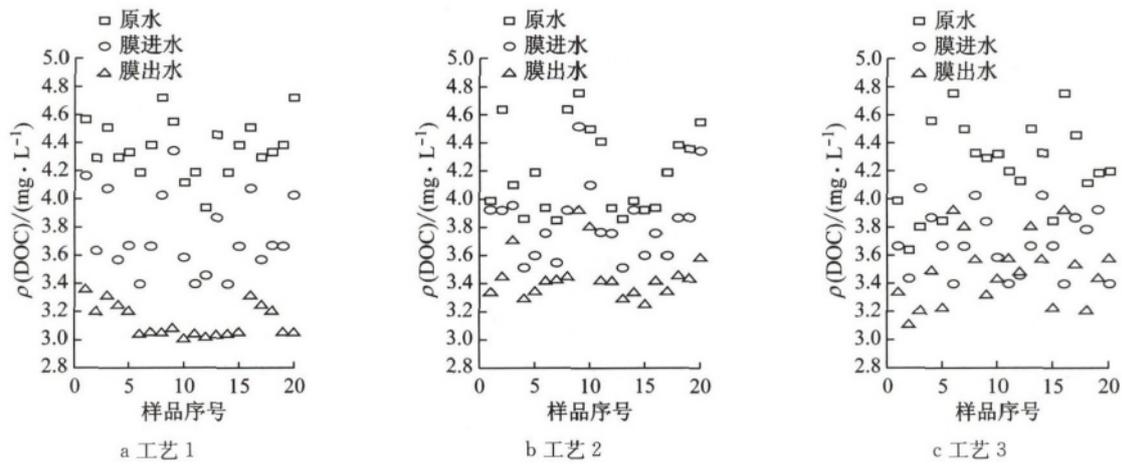
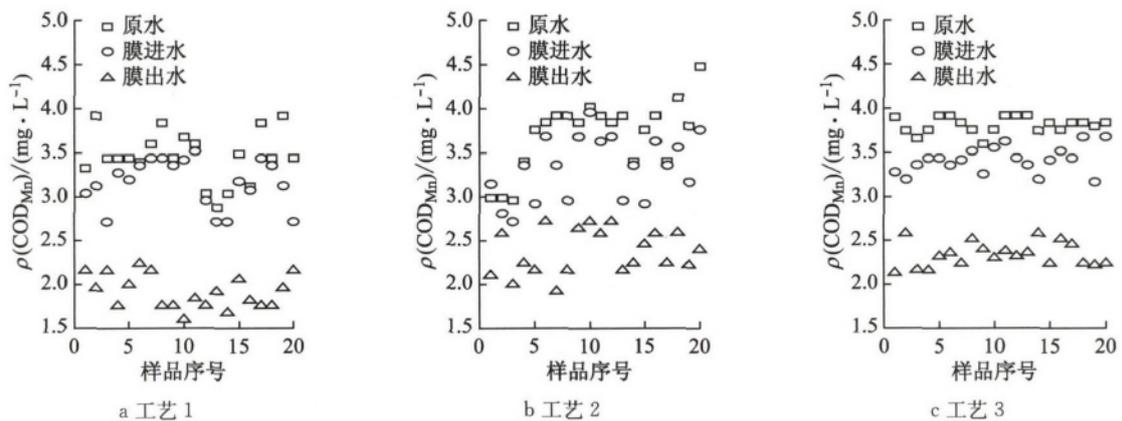


图 4 不同工艺对的 DOC 的处理效果

Fig. 4 Removal of DOC by different processes

图 5 不同工艺对的 COD_{Mn} 的处理效果Fig. 5 Removal of COD_{Mn} by different processes

由图 2~5 可知,组合工艺 1 对于浊度、UV₂₅₄、DOC 的去除率分别达到了 99.0%,37.9%,28.1%;工艺 2 对于浊度、UV₂₅₄、DOC 的去除率分别为 99.0%,25.2%,17.8%;工艺 3 对浊度、UV₂₅₄、DOC 的去除率分别为 99.0%,33.0%,23.1%。

3 个组合工艺对于浊度的去除率都较高,均达到了 98% 以上,超滤出水浊度均在 0.25 NTU 以下,体现了超滤在去除颗粒物方面的优越性.3 种工艺对 UV₂₅₄ 的去除率分别为 37.9%,25.2%,33.0%,其中超滤膜对 UV₂₅₄ 的去除率为 8.8%,5.7%,7.8%.3 种工艺对 DOC 的去除率分别为 28.1%,17.8%,23.1%,效果相差不大,且其中超滤对于 DOC 的去除均在 9.0% 左右.超滤膜对水中有机物去除机理包括体积排阻、吸附到膜表面上或滤饼、凝胶层中颗粒物上,或由于不可逆污染引起膜孔收缩而产生的筛分作用或疏水化作用,因此其对有机物的去除能力有限.UV₂₅₄ 是衡量水中有机物指

标的一项重要参数,通常用来表征水中含有双键或苯环的一类疏水性且呈负电性的有机物.大量的研究表明,UV₂₅₄ 与水体中的消毒副产物前体物浓度具有明显的相关性,UV₂₅₄ 指标的降低在某种程度上反映了消毒副产物前体物浓度的降低.溶解性有机碳(DOC)表征水中溶解性有机物含量的一个替代参数,它不仅是水中消毒副产物主要前驱物,而且 DOC 中的可生物降解组分(BDOC)可为微生物生长提供养料.因此,若出厂水中 DOC 含量过高,会增加管网生物稳定性风险^[17].

工艺 1 对于 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除率较其他两种工艺高.由于超滤膜膜孔径较大,试验用超滤膜截留分子量为 50 000 Da,因此单纯的超滤对有机物的去除效果有限,而采用在线混凝预处理,投加混凝剂一方面能降低水中胶体颗粒表面 ξ 电位,影响水中溶解性有机物(如腐殖酸、蛋白质等)的亲水性能,另一方面能增大有机物胶体的粒径,形成的细小矾花尺寸远大于超滤膜孔径,使其易于被超滤膜分离去除,

从而提高联用工艺对有机物的去除效果^[6]. 工艺3对UV₂₅₄的去除效果较工艺2有了一定提高. 原水UV₂₅₄平均值为0.066 cm⁻¹, 经过直接超滤后UV₂₅₄降为0.051 cm⁻¹, 平均去除率为25.2%, 在进行膜前加氯后, 经过超滤膜后UV₂₅₄为0.046 cm⁻¹, 去除率提高到33.0%. 原因可能是次氯酸钠对UV₂₅₄所表征一些如木质素、腐殖质和一些芳香族化合物(苯的衍生物)中的部分小分子有机物起到了一定氧化去除作用^[5]. 超滤膜对DOC的去除效果有限, 其原因可能是水中的有机物以亲水性低分子量为主, 而试验用PVC合金膜截留分子量为50 000 Da, 因此很难通过物理截留作用将其去除, 且合金膜为亲水性膜, 亲水类有机物不容易沉积在膜表面或吸附到膜孔内, 因此超滤膜对其去除效果有限^[18].

2.2 不同预处理工艺下超滤膜的跨膜压差对比

在水温25℃的情况下运行超滤膜处理装置, 其过滤周期是30 min, 采用正冲15 s, 上反冲20 s, 下反冲20 s, 再正冲15 s的物理清洗方式. 待跨膜压差上升至0.08 MPa时停止设备的运行, 进行化学清洗.

工艺1、工艺2以及工艺3的跨膜压差(TMP)对比情况如图6所示. 结果表明: 工艺1在运行190 h后, 跨膜压差由0.021 MPa上升至0.04 MPa; 而

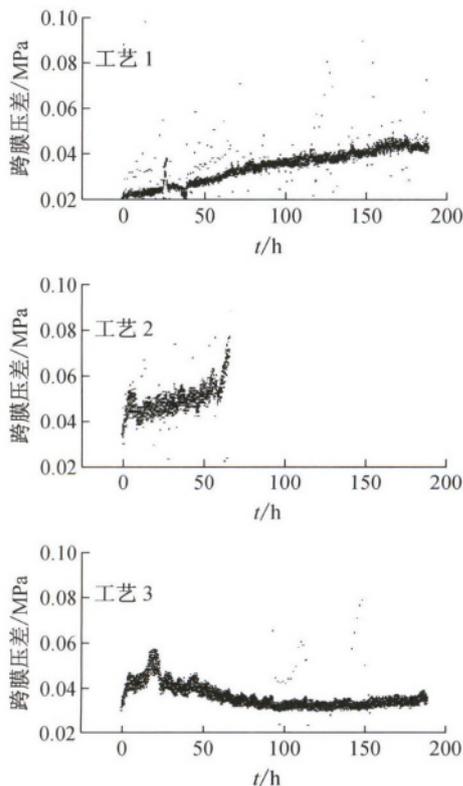


图6 不同组合工艺的跨膜压差变化

Fig. 6 Variation of TMP in different processes

工艺2在运行60 h后跨膜压差就由0.033 MPa上升至0.078 MPa; 工艺3在运行前期跨膜压差有所上升, 20 h后回落直至平稳, 运行在0.037 MPa左右. 3种工艺在运行过程中的膜污染情况差别较大, 对比3种工艺发现, 臭氧+在线混凝和臭氧+预氯化组合工艺的预处理能更有效地减缓膜污染, 其中工艺3减缓超滤膜污染效果明显, 而工艺2对延缓膜污染的效果不佳.

2.3 超滤膜清洗及通量恢复

选取工艺1中的一段运行状况(324.5 h—328.0 h)作为对象, 研究膜污染情况.

从图7中可以看出, 在30 min的过滤后, 水力清洗可以使膜的性能恢复至前一周期的98%, 可见水力清洗可以清除大部分的污染. 这是因为混凝后水中出现矾花, 经过超滤膜在其表面形成较疏松的滤饼层, 经水力反冲洗可被较好去除, 冲洗水的横向剪切力减缓了有机污染物在膜表面的吸附与沉积, 从而减小了跨膜压差.

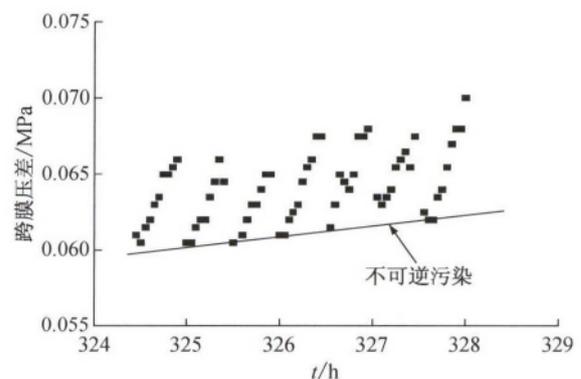


图7 膜运行中的跨膜压差情况

Fig. 7 TMP of membrane during operation

当工艺1运行的跨膜压差达到0.08 MPa后, 停止超滤膜运行(第一阶段), 用次氯酸钠浸泡30 min后用超纯水冲洗超滤膜, 待清洗完毕后记录跨膜压差; 之后运行超滤膜(第二阶段), 当跨膜压差达到0.08 MPa后停止超滤膜运行, 先用次氯酸钠浸泡30 min, 然后用柠檬酸浸泡30 min, 之后超纯水冲洗超滤膜, 记录跨膜压差.

如图8所示, 工艺1在第一阶段运行结束后用次氯酸钠浸泡, 跨膜压差恢复率为84%; 第二阶段运行结束后先用次氯酸钠浸泡, 再用柠檬酸浸泡, 跨膜压差恢复率为91%, 恢复效果较为明显. 第一阶段经次氯酸钠浸泡后, 在90 h的时间内跨膜压差由0.03 MPa上升至0.07 MPa, 第二阶段运行结束后先用次氯酸钠浸泡, 再用柠檬酸浸泡, 在100 h的时间内跨

膜压差由 0.033 MPa 上升至 0.055 MPa,说明先用次氯酸钠浸泡,再用柠檬酸浸泡可以有效去除膜的不可逆污染.这是因为混凝水中含有金属离子,它与有机物和膜表面基团形成晶体,导致污染物中含有

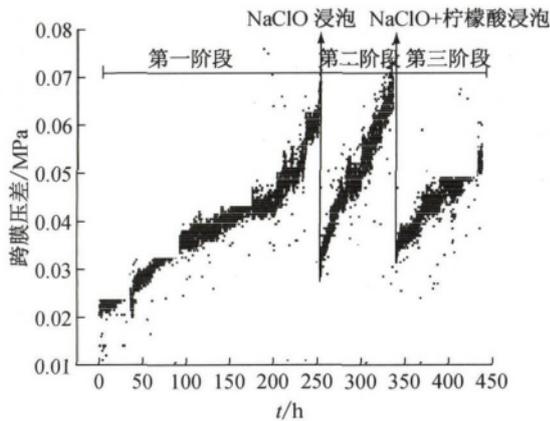


图 8 工艺 1 化学清洗后运行状况
Fig. 8 Operation state of process 1 after chemical cleaning

较多的金属离子污染,柠檬酸可以破坏晶体中的化学键和离子键,使离子溶于酸液之中,从而消除金属污染.与之相反,次氯酸钠易与铝离子形成金属键或者形成螯合物沉积在膜表面,反而不利于化学清洗^[19].

2.4 预处理工艺临界通量分析

中试临界通量的确定采用恒通量法:先将膜通量 Q 维持 $50 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 运行 30 min,然后对膜组件进行一个循环水力清洗,依次维持膜通量为 55.0,62.5,70.0,75.0,82.5,87.5,95.0,100.0 $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,分别运行 30 min,每一工况结束后进行水力冲洗,记录每一工况开始的跨膜压差与结束时的跨膜压差以及工况内每 3 min 的跨膜压差值,然后将每一工况平均跨膜压差对膜通量做图,通过最小二乘法拟合,两条直线的交点即为膜临界通量.

试验期间分别对工艺 1、工艺 2 和工艺 3 的临界通量进行测定,试验结果如图 9 所示.各工艺的临界通量值分别为 $86.5, 59.8, 68.1 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

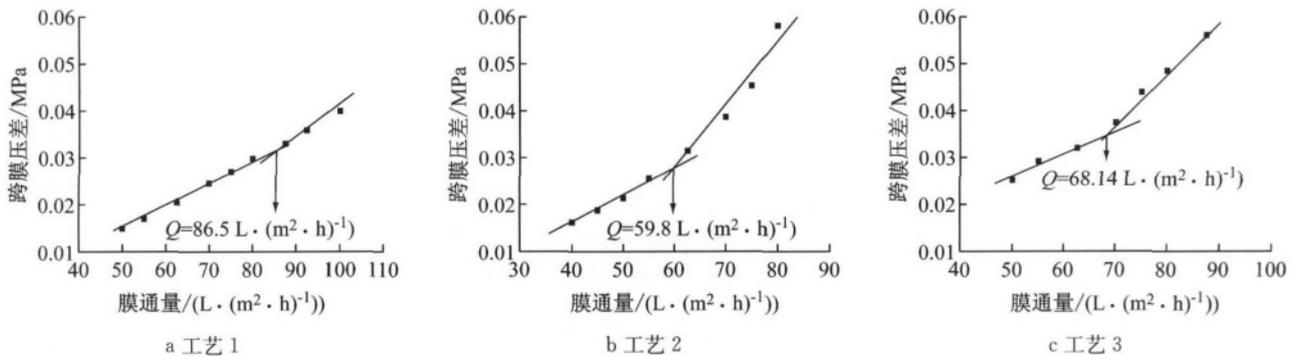


图 9 不同组合工艺临界通量对比

Fig. 9 Measurement of critical flux of different ultrafiltration combination processes

临界通量对膜污染有非常重要的意义.前臭氧+在线混凝+超滤组合工艺与前臭氧+预氯化+超滤组合工艺临界通量较大,因此,超滤运行时,其膜通量小于临界通量,膜污染不发生或者发展非常缓慢.由图 6 可知,工艺 1、工艺 3 运行较为稳定且膜压差上升缓慢,因此工艺 1、3 能有效延缓膜污染.而前臭氧+超滤临界通量最小,结合图 6 可知,运行时其膜通量大于临界通量,跨膜压差迅速上升,膜污染急剧发展.工艺 2 跨膜压差在短时间内迅速上升,延缓膜污染效果最差.

此外,溶质颗粒尺寸对临界通量有一定影响. Bacchin 等^[20]用 $0.2 \mu\text{m}$ PVDF 微滤膜过滤乳胶颗粒,研究表明临界通量随着溶质颗粒尺寸的变化表现出先减后增的规律,究其原因为:小颗粒物质因具有较高的布朗扩散性能而具有较高的临界通量;大

颗粒物沉淀在膜表面并不能形成致密的沉淀层,甚至在较高的通量下也不会引起膜污染,因而大颗粒物具有较高的临界通量;试验选用超滤膜平均孔径为 $0.01 \mu\text{m}$,而试验膜进水的颗粒尺寸远远大于 $0.01 \mu\text{m}$,因而本实验膜进水的颗粒物相对于膜孔径而言,处在大颗粒范围内,不易沉淀在膜表面形成滤饼层,而 3 种工艺的膜进水颗粒粒径大小顺序为工艺 1>工艺 3>工艺 2,工艺 1 临界通量最大,但工艺 2 和工艺 3 并不遵循这个规律,因为工艺 3 中次氯酸钠将大分子有机物分解为小分子有机物,并使滤饼层的电负性增大^[21],由于静电斥力使之与膜的结合比较松散,因而造成工艺 3 临界通量大于工艺 2.

2.5 膜表面扫描电镜分析

剪裁中试超滤膜的膜丝,一部分将其展开平铺,

另一部分截取横断面,在放大倍数5 000的条件下进行电镜扫描,扫描结果如图10所示。

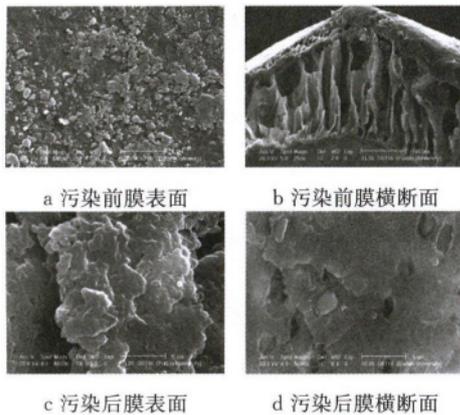


图10 污染前后超滤膜的SEM图对比
Fig. 10 Comparison of SEM of membrane with and without fouling

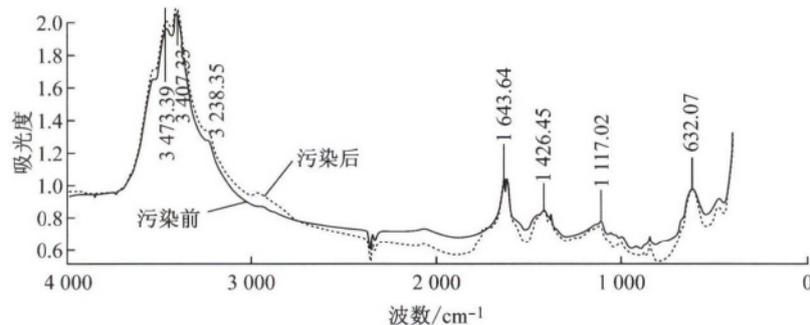


图11 污染前后超滤膜红外光谱图
Fig. 11 Infrared spectrum of membrane with and without fouling

污染前膜在 $3\ 500\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处出现谱带较强的吸收峰,证明了污染前膜上O—H键的存在;在 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的强吸收峰表明C=C伸缩振动的存在;在 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的一系列谱带较弱的峰为芳环骨架C=C的震动;在指纹区出现的峰较弱, $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的较弱的吸收峰为C—O—C饱和脂肪醚的伸缩振动,证明了超滤膜表面是聚合了羟基、饱和脂肪醚和芳香族化合物的PVC合金材料。

污染前后膜的两条谱线趋势基本一致,所不同的是经过长期运行,膜孔内吸附了一些有机物质,导致某一波段吸收强度较大,而经过长期的化学清洗,膜表面的部分基团也会因氧化作用而减少,在图中表现为吸收强度的减小。由图11可以看出,污染后膜在 $3\ 500\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度较污染前大,表明污染后的膜吸附了含O—H键的有机物质,原因可能是膜表面含有O—H基团,水中含O—H键的有机物质易通过氢键结合作用吸附在膜上^[23]。而在 $2\ 200\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 污染后的膜吸收强度较低,

在放大倍率5 000倍的情况下观察膜表面,可以看到污染前膜表面较平整,而污染后膜表面附着一层滤饼层,滤饼层厚度和形态均不规则,污染物呈鳞片状,膜孔被堵塞,膜表面被污染层所覆盖,污染层表面粗糙,但滤饼层较疏松,原因可能是在线混凝预处理使水中污染物形成大的矾花,在过滤时被膜截留,在水力清洗时容易将其去除。对比新膜和旧膜的横截面图可以看到,新膜的膜孔呈管状,而旧膜已很难观察到膜表面^[22],说明水中污染物以吸附、堵塞等方式对旧膜造成了污染。

2.6 超滤膜傅里叶变换红外光谱

中试污染后对超滤膜片和新膜做干燥处理,以空气为背景做参比,用红外光谱图测其红外吸收,结果如图11所示。

说明在此吸收波段的基团(C=O)被氧化。

从图11中吸收峰的种类和强弱可以看出,PVC超滤膜由于截留分子量大,所能截留的有机物有限,并且经过长期的氧化预处理和化学清洗,膜表面的某些基团会被氧化,从而改变了膜的一些特性。

2.7 组合工艺的膜污染机理分析

膜污染是膜工艺运行中不可避免的现象,也是膜在实际应用中瓶颈问题之一。影响膜污染的因素很多,如膜自身特征(材料、亲疏水性、构造)、膜操作条件(膜通量、运行压力、冲洗频率和方法等)以及待处理水水质特点等。研究表明,膜通量与膜污染有密切关系,通常而言,较高的膜通量会增大污染物在膜表面的吸附、沉积速率,引起膜污染趋势加快,进而增加运行成本^[24]。基于上述试验研究成果,3种工艺的膜污染情况差别较大,其中工艺3减缓膜污染效果最好,其次为工艺1,工艺2的膜污染现象最严重,原因在于3种工艺的污染机理各不相同。

在每一过滤循环结束后,跨膜压差均有一定程度的升高,通过跨膜压差的变化范围,可定性描述膜

污染程度. 试验过程中每间隔 30 min 对膜组件进行水力冲洗一次, 但依然不能使超滤膜通量获得完全恢复, 并且随着膜过滤周期的持续进行, 不可逆污染程度逐渐增加. 由于引起膜污染的原因不仅包括大颗粒物形成的滤饼层, 也包括细小颗粒物或者溶解类有机物质引起的膜孔的堵塞、收缩或形成凝胶层, 上述现象原因是在膜过滤最初阶段, 水中颗粒胶体物质迅速在膜表面、膜孔内累积引起膜压差的增加, 单纯的水力清洗只能清除掉部分污染物, 随着过滤进行, 胶体颗粒物质与膜之间这种相互作用逐渐减弱, 沉积颗粒之间的作用加强^[25].

在线混凝预处理, 投加混凝剂一方面能降低水中胶体颗粒表面 ξ 电位, 影响水中溶解性有机物(如腐殖酸、蛋白质等)的亲水性能, 另一方面能增大有机物胶体的粒径, 形成的细小矾花尺寸远大于超滤膜孔径, 使其易于被超滤膜分离去除, 在提高联用工艺对有机物去除效果的同时还延缓了膜污染. 其次, 混凝预处理小分子溶解性有机物聚集或吸附在金属氢氧化物上形成絮体, 这些絮体在膜表面被截留, 不能进入膜孔内, 从而减小了膜污染. 另一方面, 经过混凝预处理后颗粒尺寸增大, 形成的滤饼层阻力减小, 渗透通量增大; 且横向流的剪切作用随混凝颗粒直径增大而增大, 从而减轻了有机物在膜表面的吸附沉积, 增大了渗透通量^[26].

而在氧化剂 NaClO 作用下有机物分子特征改变, 一方面可以矿化部分 DOC, 降低膜的通量负荷, 另一方面又可以将大分子量有机物氧化成小分子量有机物, 降低有机物表面的电荷密度, 改变其亲疏水性^[27]. 此外, NaClO 使得滤饼层的电负性增大, 由于静电斥力使之与膜的结合比较松散, 过滤截留物和溶解性有机物较易在水力冲洗中被冲掉, 因而跨膜压差得到很好恢复. 而膜的这些性能的改变需要一定的接触时间, 由图 8 可以看出, 在 30 h 以后膜的这些性能得到改变, 因此跨膜压差开始下降并维持在 0.035 MPa 左右.

因此, 从上文中超滤膜不同污染趋势可以看出, 混凝-超滤组合工艺和氧化-超滤组合工艺其去除机理是不同的. 工艺 1 对有机物的去除主要是通过有机物吸附到胶体类颗粒物上被膜筛分截留, 矾花的存在减弱其与膜面之间的相互作用, 这可从上文工艺 1 条件下, 超滤膜污染较轻得到间接证明(如图 2~6 所示). 工艺 2 条件下超滤膜对有机物的去除是通过有机物直接吸附到膜上实现的, 这可从图 6 中工艺 2 条件下超滤膜污染速率较快得到证明. 超滤

膜的有机负荷大, 会导致膜污染速度加快, 引起频繁物理和化学清洗, 从而降低产水率和膜使用寿命. 工艺 3 虽然临界通量较小, 但长期运行情况较稳定, 运行前期膜压差上升较快, 但之后回落, 经过 190 h, 过滤膜压差仍能稳定在 0.037 MPa, 说明预氧化工艺氧化剂的持续投加可以同时达到过滤和化学清洗的目的. 因此, 膜处理实践中需要在产水水质与膜性能之间认真权衡, 以根据具体水质及规范要求, 确定最佳组合工艺.

3 结论

(1) 前臭氧+在线混凝+超滤(工艺 1)、前臭氧+超滤(工艺 2)、前臭氧+预氧化+超滤(工艺 3)的出水浑浊度均在 0.2 NTU 以下. 3 种工艺对 UV_{254} 的去除效率分别为 37.9%, 25.2%, 33.0%, 对 DOC 的去除效率分别为 28.1%, 17.8%, 23.1%.

(2) 3 种工艺的膜污染状况为工艺 3 > 工艺 1 > 工艺 2. 工艺 1、工艺 2 和工艺 3 的临界通量分别为 86.5, 59.8, 68.1 $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 在线混凝+超滤组合工艺临界通量最大, 它稳定运行的时间最长.

(3) 通过扫描电镜观察可以看到, 超滤膜表面附着一层滤饼层, 滤饼层较疏松, 其原因可能是在线混凝预处理使水中污染物形成大的矾花, 在过滤时被膜截留, 而膜孔已被污染物堵塞; 通过红外光谱的研究可以发现, 超滤膜由于截留分子量大, 所截留的有机物有限, 再经氧化预处理和化学清洗, 膜表面的某些基团被氧化, 膜表面特性被改变.

(4) 工艺 1 采用的在线混凝预处理, 能够影响水中溶解性有机物亲水性能和增大有机物胶体的粒径使其易于被超滤膜分离去除; 另一方面, 经过混凝预处理后颗粒尺寸增大, 形成的滤饼层阻力减小, 渗透通量增大. 工艺 2 条件下超滤膜对有机物的去除是通过有机物直接吸附到膜上实现的. 工艺 3 在 NaClO 作用下有机物分子特征改变, 一方面降低膜的通量负荷, 改变其亲疏水性, 另一方面 NaClO 使得滤饼层的电负性增大, 过滤截留物和溶解性有机物较易在水力冲洗中被冲掉, 跨膜压差得到很好恢复.

参考文献:

- [1] Zhang W, Luo J, Ding L, *et al.* A review on flux decline control strategies in pressure-driven membrane processes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54:

- 2843.
- [2] Costa A, Depinho M, Elimelech M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281: 716.
- [3] Citulski J, Farahbakhsh K, Kent F, *et al.* The impact of in-line coagulant addition on fouling potential of secondary effluent at a pilot-scale immersed ultrafiltration plant [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325: 311.
- [4] Malek F, Harris J, Roddick F. Interrelationship of photooxidation and microfiltration in drinking water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281: 541.
- [5] Park Y G. Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane [J]. *Desalination*, 2002, 147(1): 43.
- [6] QIAO Xiangli, ZHANG Zhenjia, WANG Nongcun, *et al.* Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River [J]. *Desalination*, 2008, 230(1-3): 305.
- [7] Zheng X, Plume S, Ernst M, *et al.* In-line coagulation prior to UF of treated domestic wastewater-foulants removal, fouling control and phosphorus removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 403-404: 129.
- [8] Song W. Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241: 143.
- [9] Zhang M M, Li C, Mark M, *et al.* Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(8): 1663.
- [10] 张泉, 郭曦, 董文艺, 等. 预处理方式对纳滤工艺性能及膜污染影响研究[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(1): 82.
ZHANG Quan, GUO Xi, DONG Wenyi, *et al.* Effect of pretreatment on nanofiltration process performance and membrane fouling [J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(1): 82.
- [11] 秦洪春, 郭金涛, 李伟英, 等. 预处理工艺控制膜污染的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(3): 1.
QIN Hongchun, GUO Jingtao, LI Weiyi, *et al.* Research of pretreatment process control membrane fouling [J]. *Water Treatment*, 2011, 37(3): 1.
- [12] Lai C H, Chou Y C, Yeh H H. Assessing the interaction effects of coagulation pretreatment and membrane material on UF fouling control using HPSEC combined with peak-fitting [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 207.
- [13] Li K, Liang H, Qu F, *et al.* Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471: 94.
- [14] Qi L, Liu G, Zheng X, *et al.* Reuse of PAC and alum sludge (RPAS) process: pretreatment to reduce membrane fouling [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 53: 2421.
- [15] Kim J, Davies S H R. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1-2): 165.
- [16] Wang X, Wang L, Liu Y, *et al.* Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 287(2): 187.
- [17] Tomaszewska M, Mozia S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system [J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 4137.
- [18] 陆俊宇. 超滤膜及其组合工艺处理太湖高藻原水试验研究[D]. 上海: 同济大学, 2011.
LU Junyu. Experimental study on the treatment of high algae raw water in Taihu with ultra filtration membrane process [J]. Shanghai: Tongji University, 2011.
- [19] Kazemimoghadam M, Mohammadi T. Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry [J]. *Desalination*, 2007, 204: 213.
- [20] Bacchin P, Aimar P, Field R. Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281: 42.
- [21] Bacchin P. A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 228: 237.
- [22] Nakamura K, Orime T, Matsumoto K. Response of zeta potential to cake formation and pore blocking during the microfiltration of latex particles [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401-402: 274.
- [23] Affandy A, Keshavarz-Moore E, Versteeg H K. Application of filtration blocking models to describe fouling and transmission of large plasmids DNA in sterile filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 150.
- [24] Muthukumaran S, Nguyen D A, Baskaran K. Performance evaluation of different ultrafiltration membranes for the reclamation and reuse of secondary effluent [J]. *Desalination*, 2011, 279: 383.
- [25] Bacchin P, Meireles M, Aimar P. Modelling of filtration: from the polarised layer to deposit formation and compaction [J]. *Desalination*, 2002, 145(1-3): 139.
- [26] Barbot E, Moustier S, Bottero J, *et al.* Coagulation and ultrafiltration: understanding of the key parameters of the hybrid process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325: 520.
- [27] Kim H C, Dempsey B A. Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 190.